

Determinación del agente de acoplamiento en composites de bioPE y cáscara de huevo

N. Montanes, T. Boronat, O. Fenollar, M.D. Samper, A. Carbonell-Verdú

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM),
Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)
e-mail: nesmonmu@upv.es*

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado que agente de acoplamiento se debe utilizar para desarrollar un nuevo material compuesto de origen totalmente natural. El nuevo material compuesto utiliza como matriz un polietileno de base biológica y como material de refuerzo se ha utilizado cáscara de huevo (CH). Se ha utilizado CH con el fin de reemplazar mineral de carbonato cálcico como carga de polímero, que se utiliza comúnmente. Para mejorar la adhesión entre la matriz y la carga se ha evaluado el uso de tres agentes de acoplamiento (silano, titanato y circonato) con el fin de escoger el que mejore las características del composite.

INTRODUCCIÓN

Debido a los costos de los materiales poliméricos, la conciencia ambiental y los riesgos intrínsecos de los productos derivados del petróleo en los últimos años se observa una creciente tendencia en el desarrollo, investigación y la aplicación de biocomposites [1]. Los materiales compuestos de origen bio son aquellos en los que al menos uno de los componentes, ya sea la matriz o el refuerzo, proviene de recursos renovables. En nuestro estudio se ha utilizado como matriz un biopolímero de polietileno obtenido a partir de etanol de caña de azúcar y como material de relleno se ha utilizado cáscara de huevo de pollo. El bioPolietileno presenta el mismo rendimiento y características que un PE obtenido de orígenes no renovables. La CH es un subproducto industrial, que afecta a un pequeño número de industrias, pero las que generan este residuo lo hacen en grandes cantidades. Las industrias más afectadas por este problema son los criaderos de aves de corral y de huevos, donde la cantidad de CH para ser eliminada es considerable y aunque se ha intentado buscar muchas alternativas para obtener un beneficio de las CH, los usos no consumen la gran cantidad generada.

El carbonato cálcico mineral (CaCO_3) es uno de los rellenos inorgánicos más utilizados en materiales compuestos poliméricos [3]. Varios autores como Ghabber [2] y Toro [3], han sustituido el carbonato cálcico mineral por CH desarrollando bio-compuestos. Otros como Fombuena [4] han utilizado otras fuentes naturales con el fin de obtener el carbonato de calcio. Estos estudios se basan en el alto contenido de carbonato de calcio presente en la CH (95% en peso) [5]. Todos estos estudios previos trabajaron con polímeros obtenidos a partir de fuentes petroquímicas, pero en el presente trabajo ambos componentes son de origen natural.

El comportamiento de los polímeros con carga es un tema complejo ya que el compuesto está influenciado por muchos factores tales como contenido de carga, características de la carga y la adhesión interfacial. El polietileno es un polímero hidrofóbico, mientras que la CH es un relleno hidrofílico [6]. Se han añadido agentes

de acoplamiento a la carga con el fin de lograr una mayor interacción entre la matriz polimérica y el relleno. Los agentes de acoplamiento proporcionan una superficie hidrofóbica para el relleno que aumenta la adherencia con polímeros hidrofóbicos. El objetivo de este estudio es determinar que agente de acoplamiento es idóneo para ser utilizado en el desarrollo de un nuevo material completamente bio.

EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del estudio se han comparado 6 combinaciones distintas de PE con carga de carbonato cálcico: PE sin carga, PE con carbonato cálcico comercial, PE con cáscara de huevo sin aditivos y también tratado con silano, titanato y circonato.

Se ha utilizado como matriz polimérica un polietileno de alta densidad suministrado por Braskem (Sao Paulo, Brasil), grado SHA7260, que es un biopolímero de polietileno verde obtenido de la caña de azúcar. La CH se obtuvo de huevos marrones suministrados por una confitería local. El agente de acoplamiento más adecuado ha sido elegido entre tres alternativas posibles: titanato (titanium (IV) isopropoxide (80%)), silano (trimethoxysilane (98%)) y circonato (zirconium (IV) bis(diethyl citrate) dipropoxide (86%)), todos suministrados por Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química, S.A., Madrid, España).

Para su preparación, la CH se lavó y se secó durante 24hrs en un horno a 70°C, luego se molió y se pasó por un tamiz con un tamaño de 25 μm utilizando un molino centrífugo Mill ZM 200 suministrado por Retsch (Düsseldorf, Germany). Los agentes de acoplamiento se añadieron a la CH en polvo en un 0,7% en peso en una solución de bioetanol; después, la suspensión se colocó en una bandeja y se eliminó el alcohol por evaporación a 30°C. Posteriormente las mezclas se combinaron con el HDPE utilizando una extrusora de doble tornillo corrotante. Todas las mezclas se prepararon con una carga de carbonato de calcio o de cáscara de huevo en 20% en peso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 que muestra los óxidos presentes en los aditivos, se ha obtenido utilizando espectrometría fluorescente de rayos X (XRF) y de esta manera se ha determinado la composición química de todos los aditivos de carbonato de calcio utilizados en este estudio. Se confirma que el principal componente para todos los aditivos es el CaCO_3 ; los aditivos con CH presentan menos pureza ya que son de origen natural. La influencia del agente de acoplamiento en las propiedades calorimétricas ha sido investigada realizando ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los materiales compuestos (Figura 1A). Todas las curvas de DSC se caracterizan por la presencia de un pico alrededor de 135°C, que es el valor de la fusión del PE del compuesto. En los materiales compuestos, este valor se modifica ligeramente debido a la presencia de otros componentes. El caso más notable es la muestra tratada con titanato (PE-20CH-Tit), ya que hay una disminución de la temperatura de fusión hasta 132,72°C. En el análisis de los valores de la entalpía se observa que el valor más alto se alcanza para el PE descargado (146,67 J/g), el resto de los materiales compuestos presentan valores similares (alrededor de 130 J/g), excepto los tratados con titanato (PE-20CH-Tit), que presenta una caída significativa en comparación con el resto (105,44 J/g). Los valores de la temperatura de degradación también son similares para todas las muestras (alrededor de 235°C), excepto para los tratados con titanato en el que la degradación se retrasa 15° C alcanzando un valor de 252,76°C. Por tanto, el

titanato utilizado como agente de acoplamiento para el material compuesto PE-20CH aumenta su rango de trabajo de temperatura y reduce la energía requerida para fundir el compuesto.

Tabla 1. Concentraciones de óxidos obtenidos por XRF

	Cal (%)	CH (%)	CH-Sil (%)	CH-Tit (%)	CH-Zir (%)
CaO	99.80	97.68	95.38	97.36	97.60
SrO	0.02	0.04	0.05	0.05	0.05
SO ₃	--	0.66	0.57	0.58	0.57
SiO ₂	--	0.07	0.54	0.05	0.06
P ₂ O ₅	0.01	0.43	0.43	0.45	0.42
Na ₂ O	--	--	1.29	--	--
MgO	0.16	0.83	1.24	0.97	0.86
K ₂ O	--	0.08	0.10	0.08	0.07
Cl ₂ O ₃	--	0.06	0.06	0.05	0.05
Al ₂ O ₃	--	0.15	0.34	--	--
BaO	--	--	--	--	0.05
ZrO ₂	--	--	--	--	0.27
TiO ₂	--	--	--	0.41	--

La figura 1B muestra las pérdidas de peso en función de las temperaturas determinadas con ensayos de termogravimetría diferencial (TGA). El HDPE virgen se degrada en un único paso que se inicia en 470,11°C y finaliza en 507,73°C, presentando una pérdida de peso de 91,78%. La curva del termograma de la CH muestra una ligera disminución de la masa a 275°C que corresponde al componente orgánico de la CH que se degrada con una pérdida de peso de 2,895%. A 750°C se produce una pérdida de peso abrupta de 41,81% debido a la pérdida de CO₂ desde el carbonato de la CH. Después de eso, hay una pérdida de peso muy insignificante y la muestra se transforma en óxido de calcio estable. Los compuestos que contienen PE y carbonato de calcio presentan los dos pasos descritos antes para los componentes individuales. El primer paso en los materiales compuestos es más pronunciado y muestra la pérdida de peso provocada por la descomposición del PE que comienza a aproximadamente 470°C. La pérdida de peso promedio para todos los compuestos es de aproximadamente 78%, que corresponde al porcentaje de PE en la mezcla (80%).

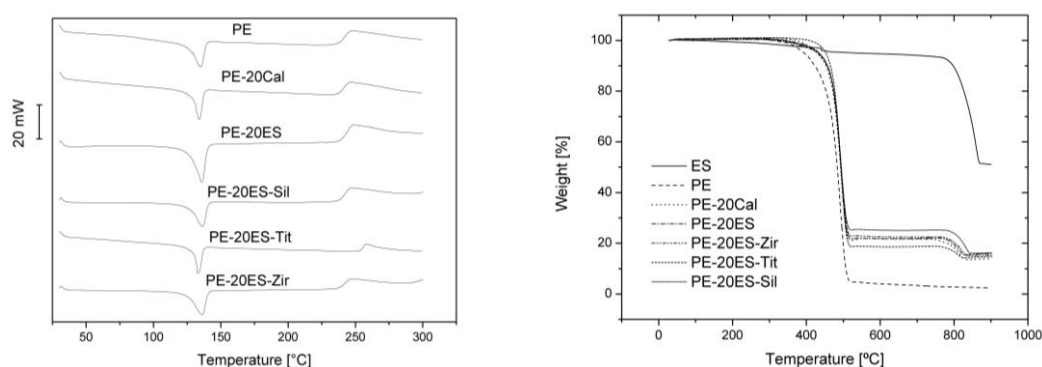


Figura 1. A) Termogramas de PE, CH y blends con diferentes agentes de acoplamiento. B) Curvas termogravimétricas de PE, CH y blends con diferentes agentes de acoplamiento.

En la tabla 2 se muestra efecto del agente de acoplamiento sobre las características mecánicas de los composites.

Tabla 2. Características mecánicas

	Módulo Young (MPa)	Resistencia máxima tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Módulo Flexión (MPa)	Resistencia máxima (MPa)	Dureza Shore D	Energía impacto Charpy (kJ/m ²)
PE	373 ± 8.6	19.6 ± 0.2	520 ± 8.8	804 ± 30.0	23.9 ± 0.2	56.6 ± 0.5	0.28 ± 0.02
PE-20Cal	372 ± 12.7	16.8 ± 0.7	45.5 ± 2.0	785 ± 50.6	22.6 ± 0.5	56.6 ± 2.1	0.19 ± 0.01
PE-20CH	402 ± 21.5	17.1 ± 0.1	20.3 ± 0.8	826 ± 75.8	24.3 ± 0.6	57.4 ± 1.5	0.16 ± 0.01
PE-20CH-Sil	445 ± 11.8	16.9 ± 0.3	17.4 ± 0.1	946 ± 27.0	24.8 ± 1.2	57.0 ± 1.2	0.16 ± 0.01
PE-20CH-Tit	439 ± 11.5	17.4 ± 0.6	17.3 ± 3.3	1021 ± 52.8	25.2 ± 0.3	57.8 ± 1.6	0.16 ± 0.01
PE-20CH-Zir	390 ± 17.0	19.6 ± 0.2	20.6 ± 1.4	826 ± 31.3	24.0 ± 0.6	57.0 ± 1.2	0.16 ± 0.01

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que el titanato es el mejor agente de acoplamiento de todos los analizados ya que mejora la procesabilidad debido a que amplía el rango de temperatura de procesado y también mejora la interacción entre la carga y la matriz. El comportamiento mecánico de los materiales compuestos PE-CH presenta módulo de tracción superior que los compuestos de calcio comerciales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es parte del proyecto GV/2014/008, financiado por la Generalitat Valenciana. Los autores quieren agradecer a la "Confitería El Túnel" y a "Dulces Hispania" por suministrar la cáscara del huevo.

REFERENCIAS

- [1] Ferrero B, Boronat T, Moriana R, Fenollar O, Balart R. Green Composites Based on Wheat Gluten Matrix and Posidonia Oceanica Waste Fibers as Reinforcements. *Polym Compos.* 2013;34:1663-9.
- [2] Ghabeer T, Dweiri R, Al-Khateeb S. Thermal and mechanical characterization of polypropylene/eggshell biocomposites. *J Reinf Plast Compos.* 2013;32:402-9.
- [3] Toro P, Quijada R, Arias JL, Yazdani-Pedram M. Mechanical and morphological studies of poly(propylene)-filled eggshell composites. *Macromolecular Materials and Engineering.* 2007;292:1027-34.
- [4] Fombuena V, Bernardi L, Fenollar O, Boronat T, Balart R. Characterization of green composites from biobased epoxy matrices and bio-fillers derived from seashell wastes. *Materials & Design.* 2014;57:168-74.
- [5] Nys Y, Gautron J. Structure and Formation of the Eggshell. In: Huopalahti R, López-Fandiño R, Anton M, Schade R, editors. *Bioactive Egg Compounds*: Springer Berlin Heidelberg; 2007. p. 99-102.
- [6] Huang H. Structure development and property changes in high-density polyethylene/calcium carbonate blends during pan-milling. *Journal of Applied Polymer Science.* 1999;74:1459-64.